

PUB. NO.: 60-045510 [JP 60045510 A]
PUBLISHED: March 12, 1985 (19850312)
INVENTOR(s): KOMURA IKUO
YAMAUCHI JUNICHI
APPLICANT(s): KURARAY CO LTD [000108] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)
APPL. NO.: 58-154483 [JP 83154483]
FILED: August 23, 1983 (19830823)
INTL CLASS: [4] A61K-006/08; C09J-003/14
JAPIO CLASS: 28.2 (SANITATION -- Medical); 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY --
Coating Material Adhesives)
JOURNAL: Section: C, Section No. 292, Vol. 09, No. 175, Pg. 33, July
19, 1985 (19850719)

ABSTRACT

PURPOSE: A dental adhesive being bonded to ivory, comprising a phosphoric ester monomer, etc., a three-dimensional polymerization initiator, and water as constituent components, packed dividedly into two so that the three-dimensional polymerization initiator is not put in the same package.

CONSTITUTION: A dental adhesive comprising (A) a polymerizable monomer containing a radically polymerizable functional group and a group shown by the formula I or formula II in the molecule, (B) a three-dimensional polymerization initiator consisting of (a) diacyl peroxide, (b) a secondary or tertiary amine linked to an aryl group, and (c) an alkaline(earth)metal salt of arylsulfinic acid, (C) water, and, if necessary, (D) a monomer polymerizable with the component A, and (E) a volatile organic solvent, wherein the component A or A+D, and the component B-a are packed into one package, the components B-b, B-c, C, and E are packed into the other. Addition of water to the adhesive strengthens the adhesion.

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-45510

⑬ Int. Cl.⁴A 61 K 6/08
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号

6970-4C
7102-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 歯科用接着剤

⑯ 特 願 昭58-154483

⑰ 出 願 昭58(1983)8月23日

⑱ 発 明 者 小 村 育 男 倉敷市酒津1660
 ⑱ 発 明 者 山 内 淳 一 倉敷市八王寺町21-7
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

歯科用接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) (i) 分子内に少なくとも1個のラジカル重合

性官能基と少なくとも1個の $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 基 または
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
 基を有する重合性単量体、

(ii) (i) ジアシルパーオキサイド、(ロ) アリール基に結合した第2級または第3級アミンおよび(ハ) アリールスルフィン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩からなる3元系重合開始剤、および

(iii) 水を構成成分とする歯科用接着剤。

(2) さらに (iv) 該重合性単量体(i)と共重合可能な重合性単量体加えられてなる特許請求の範囲第1項記載の歯科用接着剤。

(8) 全重合性単量体[(i)+(iv)]に対し、重合性

単量体(i)が0.5重量%含有されてなる特許請求の範囲第2項記載の歯科用接着剤。

(4) 重合性単量体[(i)または(i)+(iv)] 100重量部に対し、水10~100重量部が加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の歯科用接着剤。

(5) さらに(v) 760 Torrでの沸点が150℃以下でかつ常温で水を10重量%以上溶解し得る極性の揮発性有機溶剤が加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の歯科用接着剤。

(6) 3元系重合開始剤成分が同一包装に入らないように、2分割包装されてなる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の歯科用接着剤。

(7) 構成成分(i)または(i)+(iv)と(ii)-(i)が1包装に、構成成分(ii)-(ロ)、(ii)-ハ、(iii)と(iv)が他の包装に入れられてなる特許請求の範囲第6項記載の歯科用接着剤。

2. 発明の詳細な説明

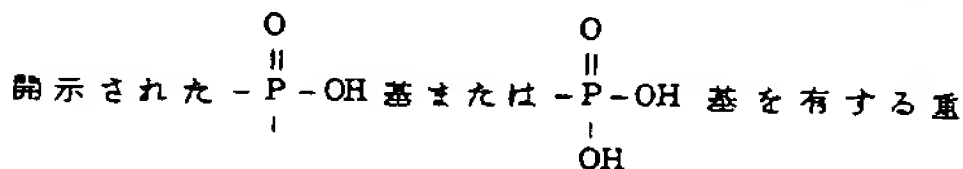
本発明は歯牙組織、特に象牙質と強固に接着する歯科用接着剤に関する。

虫歯に罹つた組織を削除して出来た窩洞または歯の欠損部分を歯科用コンポジットレジンで充填修復する際に、接着剤を歯牙組織に塗布してから充填し、歯牙と修復物を接着固定する治療法が今日一般化している。かかる目的に用いられる接着剤としては、特公昭55-2235、特開昭58-21607等が開示されているリン酸エステル系単量体を配合した接着剤が歯牙との接着力に優れていることが知られている。これ等の接着剤をコンポジットレジンと併用することにより、歯牙と修復物の境界の封鎖性が著しく改善され、修復物の脱落、二次う蝕、辺縁着色等の臨床上的問題点は極だつて減少した。しかしながら、該接着剤を用いてもかかる問題は全くなつたわけではなく、高度の歯科治療を求めてより強固な接着剤が開発され、封鎖性が更に向上することが望まれている。

本発明者らはこうした現状に鑑み、歯牙に対して一層強固に接着する接着剤を目ざして研究を重ね

特開昭60-45510(2)

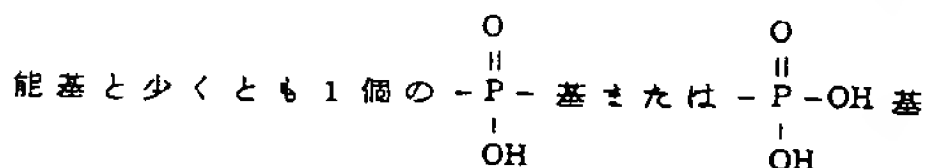
ねた結果、意外な事実を発見し、本発明に到達した。即ち従来、一般的に歯牙とコンポジットレジンとの接着において接着界面に水が存在すると接着を阻害すると考えられていたが、前記特許公報に



合性単量体と水溶性の重合開始剤成分を含有する接着剤においては水を積極的に接着剤中に添加することにより、かえつてコンポジットレジンと歯牙(特に象牙質)との接着力を強化し得ることを見出した。

かかる知見にもとづいて得られた本発明は、

(i) 分子内に少なくとも1個のラジカル重合性官

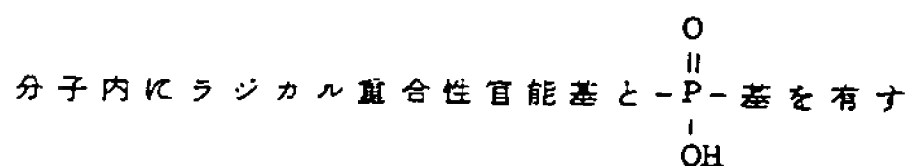


能基と少なくとも1個のラジカル重合性官能基とを有する重合性単量体、

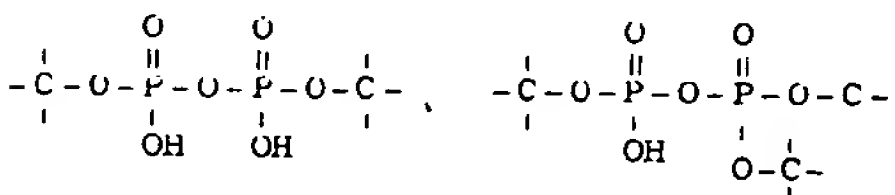
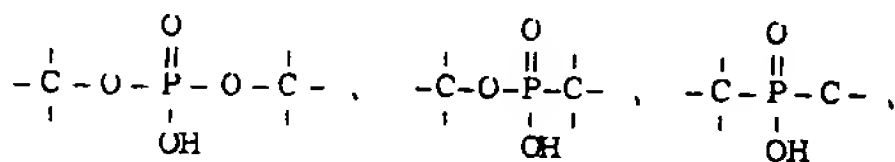
(ii) (i)ジアシルパーオキサイド、(ii)アリール基に結合した第2級または第3級アミンおよび(i)ア

リールスルフィン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩からなる3元系重合開始剤および

(iii) 水を構成成分とする歯科用接着剤である。

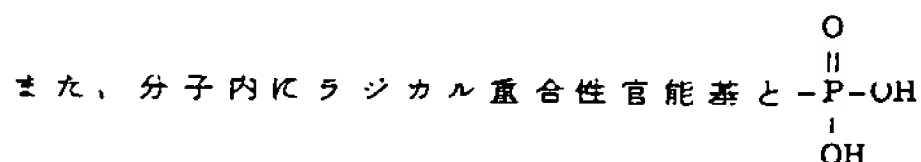


分子内にラジカル重合性官能基と-P-OH基を有する重合性単量体としては、特公昭55-2235、55-5790、55-24474、55-30768、特開昭57-143372、57-164171号に開示されている単量体が挙げられる。これらの単量体は、上記公報においては、

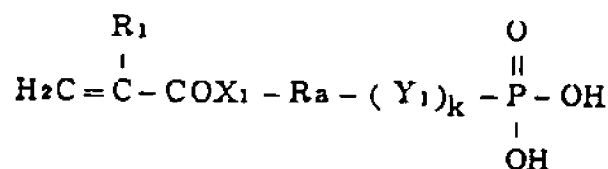


型の単量体として包括的に示されているが、本発

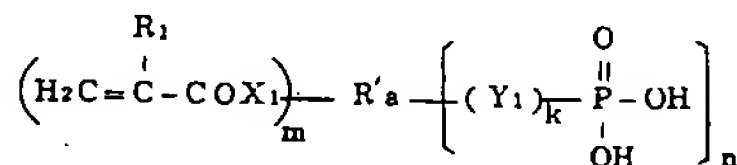
明においてもかかる型の単量体が広く用いられる。



また、分子内にラジカル重合性官能基と-P-OH基を有する重合性単量体としては、特開昭58-21607号に示されている一般式

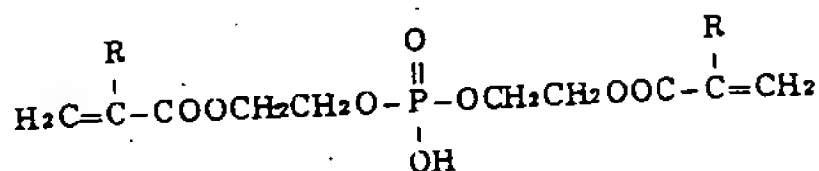
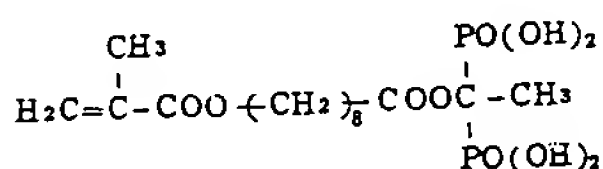
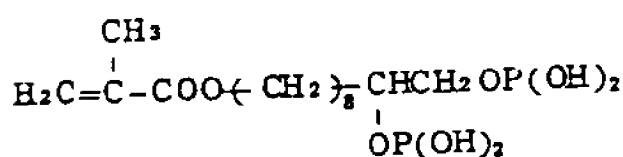
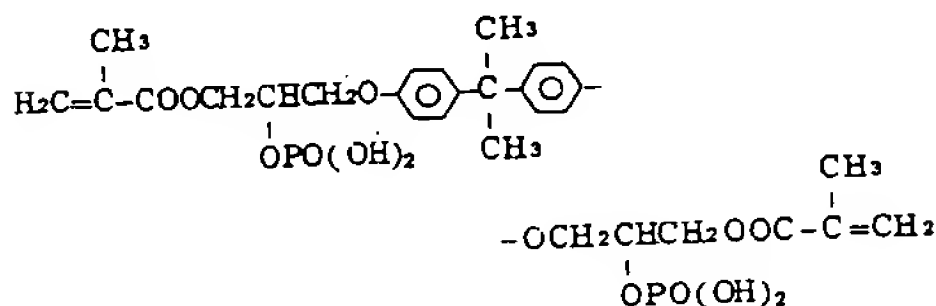
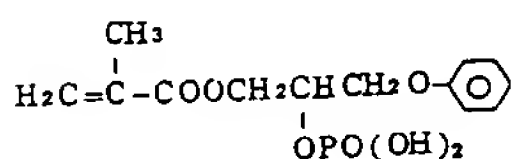
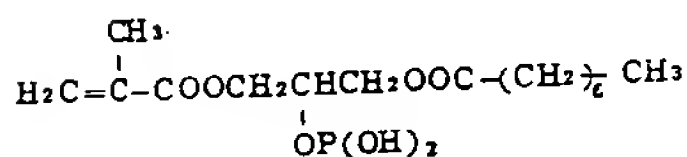
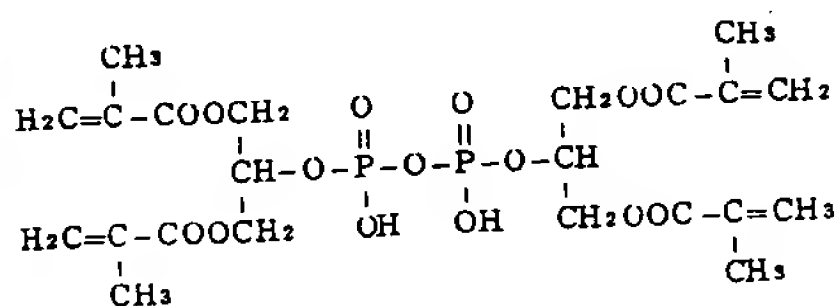
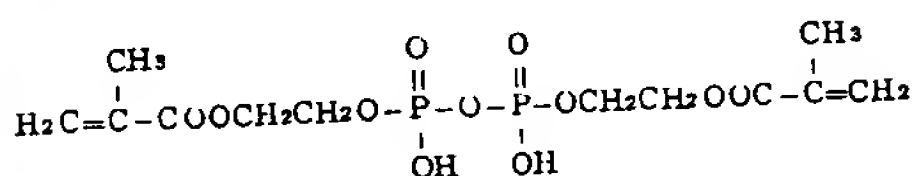
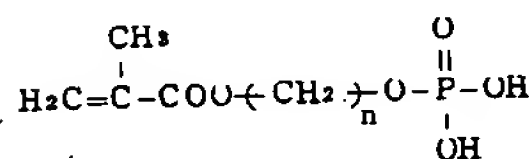
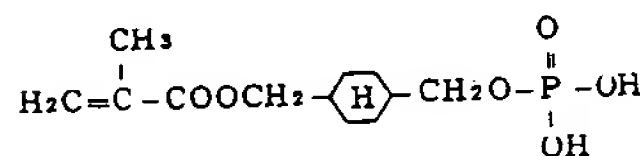
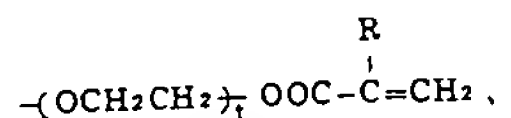


[ただし、R₁はHまたはCH₃を表わし、Raは炭素数4~40の2価の有機基を表わす。XおよびYはO、SまたはNR_b(R_bはHまたは炭素数1~4のアルキル基)を表わす。kは0または1を表わす。]で表わされる化合物が挙げられる。また、上記化合物に類似した構造である、



[ただし、mは1~4の整数。nは2~6の整数。R'_aは炭素数5~60の(m+n)価の有機基。

R_1 、 X_1 、 Y_1 、 k は前記に同じ。)で表わされる化合物も用いられる。

$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}=\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$$

$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}(\text{C}_6\text{H}_5)$$

$$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{P}}}=\overset{\text{O}}{\text{O}}-\underset{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{P}}}=\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$$

$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\parallel}}\text{P}-\text{OH}$$
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\parallel}}\text{P}-\text{OH}$$
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}=\text{OH}$$

$$\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO} - \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_t - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \right]$$


— 59 —

ビス(4-アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMAと称することがある)等を挙げることができる。なお、重合性単量体(i)が全単量体[(i)+(iv)]に占める割合は0.5重量%以上が好ましく、これ以下では十分な接着力が発現しない。

本発明においては、接着剤構成成分として水が用いられるが、その量は重合性単量体[(i)または(i)+(iv)]100重量部に対して10~100重量部の範囲にあることが好ましい。水の添加量が10重量部以上で接着力が顕著に向上するが、添加量が100重量部を越えると、単量体と水の混和に問題を生ずる。水100重量部を添加しても相分離を起こさない様な単量体組成としては極めて親水性の高い単量体を多量に配合した組成、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートの50重量%以上配合が挙げられるが、この様な組成の塗着剤は接着強度の耐水性の低下傾向が認められる

ようになるので好ましくない。一方水の添加量が100重量部以下の場合でも単量体の疎水性が強いと相分離が起こることがある。しかしこの場合は、アセトン、メタノール、エタノール等の沸点が150℃以下好ましくは100℃以下で、かつ常温で水を10重量%以上溶解し得る極性の揮発性有機溶剤を水100重量部に対して、1000重量部以下の範囲で添加することにより相分離を防ぎ得る。揮発性有機溶剤は接着剤を歯面に塗布後、空気を吹きつけて、その大部分を蒸発除去させることが容易である。

ところで、このような単量体に水を加えたものを重合硬化させ、高い接着力を発現させるに十分なだけの硬化物の機械的強度を得る為には、使用する重合開始剤の選択が重要である。本発明において用いられる開始剤は特公昭56-33363号に開示されている、(i)ジアシルパーオキサイド、(ii)アリール基に結合した第2級または第3級アミンおよび(iii)アリールスルフィン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩からなる三元

系開始剤である。

本発明に使用されるパーオキサイドとしては、m-トルイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ-p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイドが好ましい。また本発明に使用されるアミンとしては、硬化の加速性の点からアリール基にアミノ基の結合した2級あるいは3級アミンが用いられる。例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチル、N-2-ヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジエタノールアニリン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン、N-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン等が好ましい。本発明に用いられるスルフィン酸の塩は安定性の点からアリール基に結合したスルフィン酸の塩が好ましく、具体的にはベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸ストロンチウム、ベンゼンスルフィン酸アンモニウ

ム、ベンゼンスルフィン酸N,N-ジメチル-p-トルイジン塩あるいはp-ナフタレンスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

本発明の接着剤は重合開始剤成分が1包装に入らないように通常2分割包装にして、使用者である医師に供給される。接着剤成分の分割方法としては重合性単量体と水が同一包装内に共存する分割法も可能であるが、この場合(メタ)アクリル酸エステルが、長期間保存時に徐々に加水分解する恐れもあるので、両者を別々の包装に分けることが好ましい。このとき三元系開始剤のうちの(i)ジアシルパーオキサイドを重合性単量体と同一包装とし、(ii)アリール基に結合した第2級または第3級アミンと(iii)アリールスルフィン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩は水と同一包装とするのが好ましい。前記アミン(ii)に相当する化合物群の中には水に難・不溶性の化合物も多いが、この様な場合には前述したアセトン、メタノール、エタノール、エタール等の有機溶剤を水と混合した系としてこれにアミンとスルフィ

イルFⅡ」(御クラレ社製、商品名)を人歯象牙質に接着して接着強度を評価した。

A液

Bis-GMA	35重量部
1,4-ブタンジオールジメタクリレート	30 "
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	25 "
6-メタクリロイルオキシヘキシル	10 "
ジハイドロジエンホスフエート	
ベンゾイルパーオキシサイド	1.5 "
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)	0.05 "

B液

99.5%純度エタノール	60重量部
水	40 "
ベンゼンスルフィン酸ソーダ	4 "
N,N-ジエタノール-p-トルイジン	3 "

人白歯の歯冠部を切断し、象牙質を露出させた。40%リン酸水溶液で1分間酸エッチングした後、水洗、乾燥した象牙質面にA液とB液の等量混合液を塗布し、揮発成分であるエタノールをエアシリンジを用いて蒸発させた。次いで「クリアフ

実施例2

次の処方で2液型の接着剤を調合し、これと「クリアファイルFⅡ」のコンポジットレジンの組み合わせで、湿潤象牙棒の突合せ接着を行なった。

D液

Bis-GMA	35重量部
1,4-ブタンジオールジメタクリレート	30 "
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	25 "
10-メタクリロイルオキシデシル	10 "
ジハイドロジエンホスフエート	
ベンゾイルパーオキシサイド	1.5 "
BHT	0.05 "

B液

実施例1のB液に同じ

10×10×40mmの2本の湿潤象牙棒の端面(10×10mm)にD液とB液の等量混合液を塗布し、エタノールをエアシリンジで蒸発させた。次いでコンポジットレジンペーストを1万の象牙棒の被着面に盛り上げ、他方の象牙棒の被着面をその上に垂直に押しつけて、突合せ接着を行なった。

ン酸塩を溶解させることが望ましい。即ち、構成成分の分割包装法としては〔単量体組成物+パーオキシサイド〕/〔水+揮発性有機溶剤+スルフィオン酸塩+アミン〕の系が本発明に最も適している。

本発明の接着剤を臨床で使用するに際しては、まず歯牙被面に接着剤を塗布し、接着剤が揮発性有機溶剤を含む場合には空気を吹きつけて、これを蒸発させる。次いで歯科用コンポジットレジンペーストを押しつけて歯牙と接着させる。なお歯牙表面は接着に先立ち、常法に従って酸エッチングを行つておくと、接着強度を増強できる。

以上、述べた本発明の歯科用接着剤を用いれば、従来歯科用接着剤に比し、歯牙に対して大巾に向上した接着力が得られる。本発明の接着剤の実用的価値はきわめて大なるものがある。

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

次の処方で2液型の接着剤を調合し、これを用いて市販の歯科用コンポジットレジン「クリアフ

イルFⅡ」のレジンペーストを接着剤を塗布した象牙質面に盛り上げ接着試料とした。このように作製した5個の接着試料を37℃水中に1日浸漬後、クロスヘッドスピード2mm/分の速さで、引張接着強度を測定したところ、平均接着強度は14.7kg/cm²ときわめて高い値で示した。

比較例1

次の処方を実質的に水を含まない2液型の接着剤を調合し、実施例1の方法で人歯象牙質に対する接着強度を測定した。

A液

実施例1のA液に同じ

C液

99.5%純度エタノール	100重量部
ベンゼンスルフィン酸ソーダ	4 "
N,N-ジエタノール-p-トルイジン	3 "

A液とC液を混合した接着剤を用いた場合、人歯象牙質に対する平均接着強度は9.9kg/cm²であつた。

接着30分後に試料は37℃水中に浸漬保存し、1日後と6ヶ月後に、引張接着強度の測定を行ったところ、1日後の強度は276 kg/cm²、6ヶ月後では342 kg/cm²という、極めて高い接着力を示しかつ耐水性も優れていることがわかった。

比較例2

次の処方で実質的に水を含まない2液型の接着剤を調合し、実施例2の方法で混濁象牙棒に対する接着強度を測定した。

D液

実施例2のD液に同じ

C液

比較例1のC液に同じ

A液とC液を混合した接着剤を用いた場合、混濁象牙棒に対する1日後の接着強度は194 kg/cm²、6ヶ月後では208 kg/cm²であつた。

実施例3

次の処方でE液、B液を調合して、実施例1の方法に従つて人歯象牙質に対する接着強度を測定した。

E液

Bis-GMA	30重量部
ネオペンチルグリコールジメタクリレート	20 "
2-メタクリロイルオキシエチルフエニル	50 "
ハイドロジエンホスフェート	
ベンゾイルパーオキサイド	1.5 "
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール	0.05 "

B液

実施例1のB液

平均接着強度は120 kg/cm²ときわめて高い値を示した。

比較例3

実施例3のE液と比較例1のC液の組み合せて、実施例1の方法で人歯象牙質に対する接着強度を評価したところ、平均接着強度は78 kg/cm²であつた。

実施例4

次の処方でF液とG液を調合して、実施例2の方法に従つて混濁象牙棒に対する接着強度の評価を行つた。

F液

ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)	100重量部
ハイドロジエンホスフェート	
ベンゾイルパーオキサイド	1.5 "

G液

99.5%純度エタノール	80重量部
水	20 "
ベンゼンスルフィン酸ソーダ	4 "
N,N-ジエタノール- <i>p</i> -トルイジン	3 "

平均接着強度は180 kg/cm²であつた。

比較例4

実施例4のF液と比較例1のC液の組合せて実施例2の方法に従つて混濁象牙棒に対する接着強度の評価を行つたところ、130 kg/cm²であつた。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅